
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.193.01:669

**О ФОРМИРОВАНИИ СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНЫХ
ТЕРМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ХРОМИСТОЙ
СТАЛИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УСТРОЙСТВАХ
СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

© 2023 г. В. А. Котенев*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, ИФХЭ РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, Россия*

**e-mail: m-protect@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 24.04.2023 г.

Исследован процесс формирования спектрально-селективных покрытий-абсорберов оптического излучения с высоким коэффициентом поглощения, полученных термическим оксидированием высокохромистой стали X18H10T в течение 1 ч в воздушной атмосфере при температурах 100–900°C. Состав пленок и их толщина контролировали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения и спектральной рефлектометрии зеркального отражения. Показано, что толстые оксидные слои (1400 Å) с высоким поглощением в широком диапазоне длин волн солнечного излучения, получаются путем термооксидирования пластин стали при 800–900°C. К сожалению, толстые покрытия, получаемые воздушным оксидированием стали при высоких температурах, спектрально слабо селективны, обладают невысокой механической прочностью, могут растрескиваться, осыпаться. Более тонкие оксидные слои (400–800 Å) с невысоким содержанием окислов хрома, формируемые при оксидировании стали при 500–600°C, позволяют получить спектрально-селективное поглощение, достаточное для работы соответствующих преобразователей оптического излучения видимого диапазона. Такие слои более прочны, компактны, имеют высокое оптическое качество и многослойную и/или градиентную структуру, позволяют сформировать 1- и 2-слойные интерференционные покрытия необходимой толщины и состава, обладают высоким поглощением и выраженным фотоэлектрическим откликом в спектральных областях видимого солнечного излучения.

DOI: 10.31857/S0044185623700468, EDN: VZELVO

ВВЕДЕНИЕ

В установках солнечной энергетики как правило происходит концентрирование (фокусировка) солнечной энергии на поглощающем солнечное излучение приемнике – коллекторе. В тепловых солнечно-энергетических системах солнечное излучение поглощается коллектором, нагревает его и используется для нагрева теплоносителя (воды, пара и др.) и, далее, приведения в действие электрогенератора паровой турбины для выработки электроэнергии. Чтобы максимально увеличить количество поглощаемого света, коллектор покрыт пленочным материалом или слоем регулярной шероховатости, который может интенсифицировать поглощение и перенос как можно большего количества солнечной энергии в коллектор [1–3]. При этом солнечный спектрально-селективный поглощающий коллектор должен обладать высокой поглощающей способностью (α) в диапазоне длин волн 300–2500 нм и низким коэффициен-

том излучения (ϵ) ($\lambda \approx 2.5$ мкм) в инфракрасной области при высокой рабочей температуре. Диапазон рабочих температур для солнечных установок классифицируется как низкотемпературный (до 100°C), среднетемпературный (от 100 до 400°C) и высокотемпературный ($T > 1400^\circ\text{C}$). Как правило, требуется высокое поглощение солнечной энергии и низкое тепловое излучение [4].

В последние годы разработчики сосредоточились на получении высококачественных тонкослойных структур и пленок на поверхности солнечных коллекторов, эффективно поглощающих солнечную энергию. Были разработаны соответствующие технологии, (например, пиролиз, зольгель технологии, оксидирование и др.), позволяющие получать сильно поглощающие материалы и покрытия для различных видов подложек и материалов [4–8].

В этой связи особый практический интерес представляют многослойные спектрально-селек-

тивные покрытия, использующиеся в поглощающих солнечный свет коллекторах, и подобных оптических элементах установок солнечной энергетики [9]. Разработка тонких многослойных и в общем случае градиентных покрытий с высокими значениями коэффициентов поглощения позволяет значительно повысить КПД солнечно-энергетических установок.

Одним из методов получения металл-оксидных спектрально-селективных коллекторов солнечного излучения является высокотемпературное окисление либо самого модифицируемого металла или сплава (в том числе в условиях контролируемой атмосферы), одного или нескольких слоев инородного металла или неметалла, предварительно нанесенных на подложку модифицируемого металла [9], либо композиционного материала, полученного, путем введения металлического или металл-оксидного дисперсного наполнителя в матрицу (например, полимерную) модифицируемого материала [10]. Получаемые здесь тонкие пленки представляют собой уникальные микро- и наноструктурные спектрально-селективные оптические объекты. Они могут создаваться как в виде систем поликристаллических или аморфных слоев, так и многофазных поверхностных структур, больше напоминающих переходную приповерхностную область, чем индивидуальную химическую фазу [11–13].

Сплавы на основе системы железо—хром (например, хромистая сталь) и их компоненты уже давно были предложены как один из материалов для изготовления солнечных коллекторов. Особенно рекомендуется использовать ферритную нержавеющую сталь, поскольку известно, что она обладает гораздо лучшей стойкостью к коррозионному растрескиванию под напряжением в хлоридных средах, чем аустенитные нержавеющие стали [14]. Толстый поверхностный оксид, выращенный на нержавеющей стали путем высокотемпературного термического окисления, образует эффективно поглощающую излучение поверхность. Как было показано в [15, 16], такая поверхность эффективна при необходимости использования в качестве селективного поглотителя света с высоким коэффициентом поглощения солнечной радиации и низким коэффициентом тепловыделения в оксидном слое.

В работе [17] селективные поглощающие слои на ферритной нержавеющей стали были получены путем термического окисления при температурах до 900°C. Оптические характеристики сравнивались с идеальными поверхностями Cr_2O_3 или Fe_2O_3 . Неожиданно низкий коэффициент отражения окисленных образцов обусловлен шероховатой передней поверхностью и градуированной границей раздела между оксидом и металлом. Стали были подвергнуты ряду испытаний на кор-

розию и температурную стабильность без заметного ухудшения качества. Примечательна очень хорошая стабильность при высоких температурах. Ограничивающим фактором для более широкого использования этих поверхностей, по-видимому, связано с их сравнительно низкой оптической поглощающей способностью, не более 0.85–0.90.

В [18] было показано, что при окислении стали X18H10T в диапазоне температур 400–600°C, на поверхности формируются оксидные слои, обладающие выраженными коэффициентом поглощения и фотоэлектрическим откликом, амплитуда которых связана со степенью фазовой и оптической неоднородности слоя. Действительно, определяющее влияние на свойства термообработанных сплавов часто оказывает как фазовый состав, так и его распределение по глубине термооксидного слоя [19]. Так, для сплавов на основе Fe—Cr чем выше температура, тем большая концентрация хрома в сплаве необходима для образования слоя оксида, состоящего из фазы Cr_2O_3 . При более высоких температурах на сплавах образуется окалина, состоящая в основном из шпинели. Рост температуры ведет помимо роста скорости оксидирования, к росту пористости и макронеоднородности термооксидных слоев, особенно когда процесс ведется в окрестности особых точек фазовых термодинамических кривых (например, границ областей сосуществования различных оксидных фаз). В работе [20] подобная система термооксидных слоев исследовалась методами электронной Оже-спектроскопии с послойным травлением аргоновым пучком. При этом на хромистой стали AISI 430 было получено существенное обогащение термооксидного слоя хромсодержащей фазой при переходе от температуры оксидирования 400°C к температуре 600°C. В состав термооксидного слоя входят преимущественно оксиды железа и хрома, а количество иных оксидов легирующих компонентов в слое пренебрежимо мало.

К сожалению, покрытия, полученные воздушным оксидированием стали при высоких температурах, обладают пористостью и невысокой механической прочностью, могут растрескиваться, осыпаться [19]. С другой стороны, покрытия, полученные при средних температурах (до 700°C), гораздо более адгезионно прочны, компактны, более тонкие, но тем не менее позволяют получать интерференционные покрытия, необходимой толщины и состава, обладающие высоким поглощением в заданных спектральных областях оптического излучения. Поэтому при оксидировании солнечных коллекторов из сплавов на основе системы Fe—Cr подбором условий процесса (давления окислителя и, в частности, температуры оксидирования) можно выращивать на поверхности стали неоднородные гетерофазные и в ряде случаев многослойные термооксидные на-

но пленки и покрытия, обладающие необходимыми спектральными и механическими свойствами [21, 22]. Это может позволить целевым образом сформировать систему металл-оксидных селективных коллекторов солнечного излучения, каждый из которых настроен на свою спектральную область эффективного поглощения солнечного излучения. Очевидно, это требует разработки методов контроля фазовых параметров оксидного слоя, наиболее связанных с их коэффициентом поглощения [23].

В данной работе исследованы возможности контроля получения селективных оксидных покрытий солнечного излучения низко- и средне-температурного диапазона рабочих температур с высоким коэффициентом поглощения с использованием простого процесса изотермического газового оксидирования высокохромистой стали X18H10T при разных температурах. Для фазового анализа неоднородного слоя на поверхности термооксидированного стального солнечного коллектора использованы спектральные рефлектометрические измерения, по существу представляющие собой спектроскопию зеркального отражения [24] и ИК-Фурье спектроскопия диффузного отражения [25].

МЕТОДИКА РЕФЛЕКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

Одним из неразрушающих методов исследования неоднородных поверхностных слоев является моделирование неоднородного слоя системой N -однородных слоев [26, 27]. Определив все возможные фазы, или однородные слои (по диаграмме состояния данного металла), можно корректно решить обратную задачу — найти показатель преломления каждого однородного слоя и отсюда распределение комплексного показателя преломления по глубине неоднородного слоя. Отсюда можно найти объемное содержание каждой из N -фаз или толщину каждого из N -фазовых слоев. Это требует набора N -коэффициентов отражения, экспериментально определенных при варьировании длины волны зондирующего излучения [28].

Рассмотрим случай спектральных рефлектометрических измерений с околонормальным падением света на исследуемую поверхность. Для аналитического решения задачи воспользуемся матричным формализмом Абелеса [29, 30]. Для этого первоначально необходимо записать основное уравнение отражательной рефлектометрии для многослойной поверхностной системы на рис. 2, где n_s — комплексный показатель преломления подложки, n_a — комплексный показатель преломления окружающей среды, φ — угол падения зондирующего излучения на неоднородный

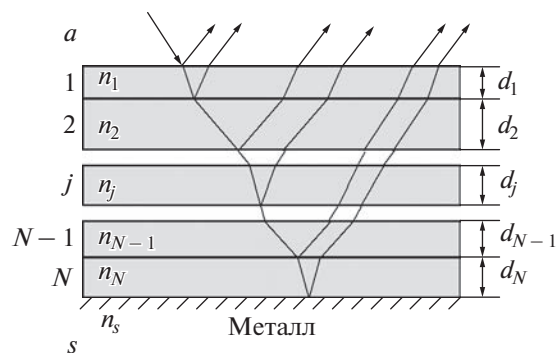


Рис. 1. Оптическая модель неоднородного поверхностного слоя: a — окружающая среда, s — подложка (металл), m — общее количество подслоев, d_j — толщина j -го подслоя, n_j — комплексный показатель преломления j -го подслоя.

слой (в нашем случае равен 90°), d_j , $n_j(\lambda)$ — толщина и комплексный показатель преломления j -го подслоя, N — общее число подслоев, λ — длина волны. r_a , r_s — амплитудные коэффициенты отражения на границах раздела соответственно газ-оксид и оксид-металл. Отражение и прохождения излучения определяются полной матрицей рассеяния S многослойной системы:

$$S = I_a L_1 I_{12} L_2 \dots I_{(j-1)j} L_j \dots L_m I_s, \quad (1)$$

$$I_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

I_{ij} — матрица рассеяния i – j — границы раздела, r_{ij} — соответствующий френелевский коэффициент отражения данной границы раздела:

$$r_{ij} = (n_i - n_j) / (n_i + n_j). \quad (3)$$

При этом:

$$I_{av} = \begin{pmatrix} 1 & r_a \\ r_a & 1 \end{pmatrix}, \quad I_{sv} = \begin{pmatrix} 1 & r_s \\ r_s & 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

L_i — независимая от поляризации матрица рассеяния i -го подслоя, где:

$$L_i = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & X_i \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$X_i = \exp[-4\pi\sqrt{-1}(d_i/\lambda)n_i]. \quad (6)$$

Полные комплексные амплитудные коэффициенты отражения R от всей многослойной структуры даются отношением элементов матрицы рассеяния:

$$R = S_{21}/S_{11}. \quad (7)$$

Для каждой длины волны $\lambda_{1\dots\lambda_N}$ можно записать данное уравнение:

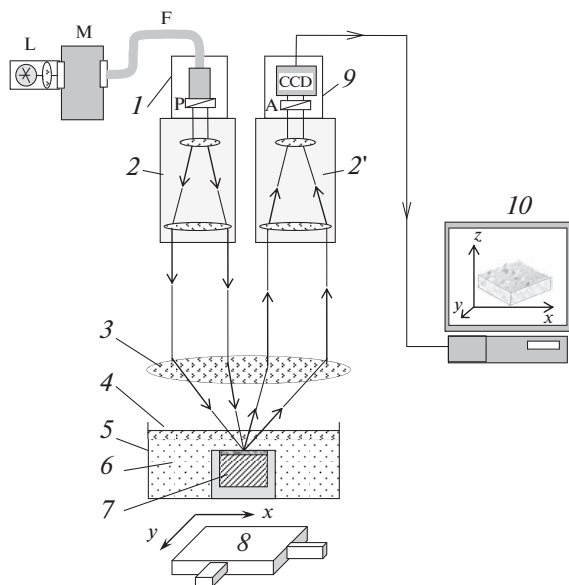


Рис. 2. Оптическая схема цифрового спектрального микроскопа-рефлектометра: 1 – осветитель микроскопа, состоящий из источника L, монохроматора М с блоком развертки БР, волоконно-оптического световода F, поляризатора P; 2, 2' – телескопическая система микроскопа; 3 – объектив микроскопа; 4 – покровное стекло измерительной ячейки; 5, 6 – рабочая среда (газ, жидкость); 7 – образец; 8 – предметный столик микроскопа с электромеханическим приводом; 9 – CCD-камера с анализатором А; 10 – компьютер.

$$\begin{aligned} R(\lambda_1) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_1; n_1(\lambda_1), n_2(\lambda_1), \dots, n_N(\lambda_1)) \\ R(\lambda_2) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_2; n_1(\lambda_2), n_2(\lambda_2), \dots, n_N(\lambda_2)) \\ &\dots \dots \dots \\ R(\lambda_N) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_N; n_1(\lambda_N), n_2(\lambda_N), \dots, n_N(\lambda_N)) \end{aligned} \quad (8)$$

где $R(\lambda_i)$ – экспериментально измеряемые амплитудные коэффициенты отражения поверхности со слоем¹, λ_i – i -я длина волны, $n_j(\lambda_k)$ – комплексный показатель преломления j -го слоя на длине волны λ_k , Y – известная функциональная зависимость (основное уравнение рефлектометрии).

Если об оптических параметрах слоя, т.е. о функциях $n_j(\lambda_k)$ возможны априорные предположения, то систему (8) можно решить численно относительно толщин $d_1, d_2, \dots, d_N$ и таким образом идентифицировать общую толщину $D = d_1 + d_2 + \dots + d_N$, а также оценить удельное содержание фаз в слое (фазовый состав слоя) $\theta_i = d_i/D$.

Микроскопическая схема спектрального рефлектометра строилась в работе на базе стерео-

микроскопической системы, снабженной цветной CCD-видеокамерой, соединенной через плату видеоввода с компьютером (рис. 2) [31]. Выбор стереоскопического микроскопа был обусловлен тем, что его оптическая схема с двумя оптическими плечами позволяла видеорегистрацию поля зеркально отраженного излучения, т.е. освещение исследуемого участка поверхности металла с покрытием и видеорегистрацию зеркально отраженного излучения через длиннофокусный объектив микроскопа. При этом для возможности сканирования видеомикронзонда по поверхности образца микроскоп снабжался двухкоординатным предметным столиком с электромеханическим приводом с компьютерным управлением. Принципиальной особенностью выбранной схемы, связанной с реализацией метода спектральной рефлектометрии, было введение в оптическую схему спектрального фильтра (интерференционного фильтра или монохроматора МДР-4), позволяющего вести измерения в функции длины волны зондирующего излучения.

В данной работе для контроля фазового состава термооксидного слоя, полученного за 1 ч при оксидировании стали X18H10T при температуре от 100 до 900°C, использованы возможности ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения. ИК-спектры регистрировались на Фурье-спектрометре фирмы Перкин-Элмер 1720 в диапазоне 4000–400 см⁻¹ и спектрометре 2000 в интервале 700–200 см⁻¹. Усреднение проводилось по результатам 100 сканирований, разрешение составляло 4 см⁻¹. Спектры диффузного отражения получены при помощи приставки фирмы Харрик. Оцифровку и математическую обработку спектров (шумоподавление, интегрирование полос и др.) осуществляли при помощи программного обеспечения использованного ИК-спектрометра. Интегральную интенсивность полос поглощения A получали интегрированием интенсивности спектра I в пределах длин волн соответствующей полосы поглощения.

Интерпретация полученных ИК-спектров диффузного отражения затруднена по причинам, что сравнение с известными спектрами поглощения индивидуальных окислов или спектрами отражения оксидных пленок не всегда корректно так как в спектрах диффузного отражения возможно искажение формы полосы поглощения и сдвиг частот колебаний, и что многие оксиды имеют близкие полосы поглощения, а в спектрах полосы перекрываются. Спектры усложнены не только из-за присутствия различных оксидов железа и хрома, но и вероятно из-за различной координации катионов железа по отношению к кислороду. Тем не менее интерпретация подобных спектров проводится обычно на основании

¹ В рефлектометрии на практике обычно измеряется не амплитудный, а энергетический коэффициент отражения G , равный квадрату модуля амплитудного: $G_j = |R(\lambda_j)|^2$.

Таблица 1. Частота колебаний в некоторых оксидах

Система	Частоты колебаний, см ⁻¹	Источник
α -Fe ₂ O ₃	320, 475, 555, 620	[32]
α -Fe ₂ O ₃	320, 375, 470, 540, 590, 820	[33]
α -Fe ₂ O ₃	660–735	[34]
α -Fe ₂ O ₃	310–340, 440, 560	[32]
γ -Fe ₂ O ₃	305, 400, 575, 640	[32]
γ -Fe ₂ O ₃	350, 520	[36]
γ -Fe ₂ O ₃	300, 380	[36]
Fe ₃ O ₄	400, 560, 580	[32]
FeO + следы Fe ₃ O ₄	400, 580	[32]
FeOОН	375, 475, 1025	[32]
FeO	425, 580	[32]
FeCr ₂ O ₄	300, 410, 440, 560–620	[33]
Fe – окисл. при 250°C на воздухе	305, 340, 445, 555, 655	[34]
Cr ₂ O ₃	427, 440, 630	[35]
Cr ₂ O ₃	259, 280, 300, 415, 445, 585, 665	[33]
α -Fe ₂ O ₃ – (Fe–10% Cr)	410, 510, 745, 800	[34]
α -Fe ₂ O ₃ – (Fe–10% Cr)	350, 500, 700, 750, 852	[34]
α -Fe ₂ O ₃ – (Fe–10% Cr)	300, 425, 530, 750, 850	[34]
Cr ₂ O ₃ /Cr	375, 450, 540, 600, 733	[34]
Cr ₂ O ₃ –(Fe–15% Cr)	400, 450, 600, 733	[34]

их сравнения с имеющимися в литературе спектральными данными (табл. 1) [32–37].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

В работе исследовали нержавеющую сталь X18H10T с содержанием легирующих элементов %: С – 0.12; Si – 0.5; Mn – 1.3; Cr – 18.1; Ni – 9.8; Ti – 0.5. Из пластины стали толщиной 2 мм вырезали образцы размером 5 × 5 мм. Образцы такого размера выбирались исходя из требования максимально возможной однородности и скорости нагрева при термоокислении, что позволяло избежать образования большого количества макродефектов. Обработка заключалась в последовательной шлифовке с повышением ее качества и финишной механической полировке до околозеркального качества. Непосредственно перед окислением образцы промывали дистиллированной водой и спиртом и высушивали. Термоокисление проводили в печи сопротивления при температуре от 100 до 900°C. После 1 ч окисления образец удаляли из печи (малый размер обуславливал быстрые нагрев и охлаждение).

После окислирования на поверхность предметного столика микроскопа помещали исследу-

емый образец (рис. 2). Вначале обзорно исследовали всю поверхность (5 × 5 мм) для ввода в компьютер карты его коэффициентов зеркального (приблизительно нормального) и диффузного (незеркального) отражения на выбранной длине волны. Далее в полном изображении поверхности выбирали зондируемый участок, не содержащий заметные макродефекты (1 × 1 мм), который далее исследовали. Для уверенной регистрации черных образцов, особенно окислированных при температурах выше 500°C, щель монохроматора раскрывали, что несколько снижало спектральное разрешение измерений.

Полученные цифровые спектральные микро-рефлектометрические изображения поверхности окисливаемого металла обрабатывали, используя вышеприведенный алгоритм спектральной рефлектометрии. Выбор спектральных диапазонов (видимая область спектра) был обусловлен отсутствием в данной спектральной области выраженных пиков поглощения термодинамически возможных оксидов. Соответствующие спектры комплексного показателя преломления оксидов – монотонные функции длины волны [38, 39].

В соответствии с диаграммами состояния системы Fe–Cr–O, при выбранных условиях возможны следующие типы соединений: оксиды железа

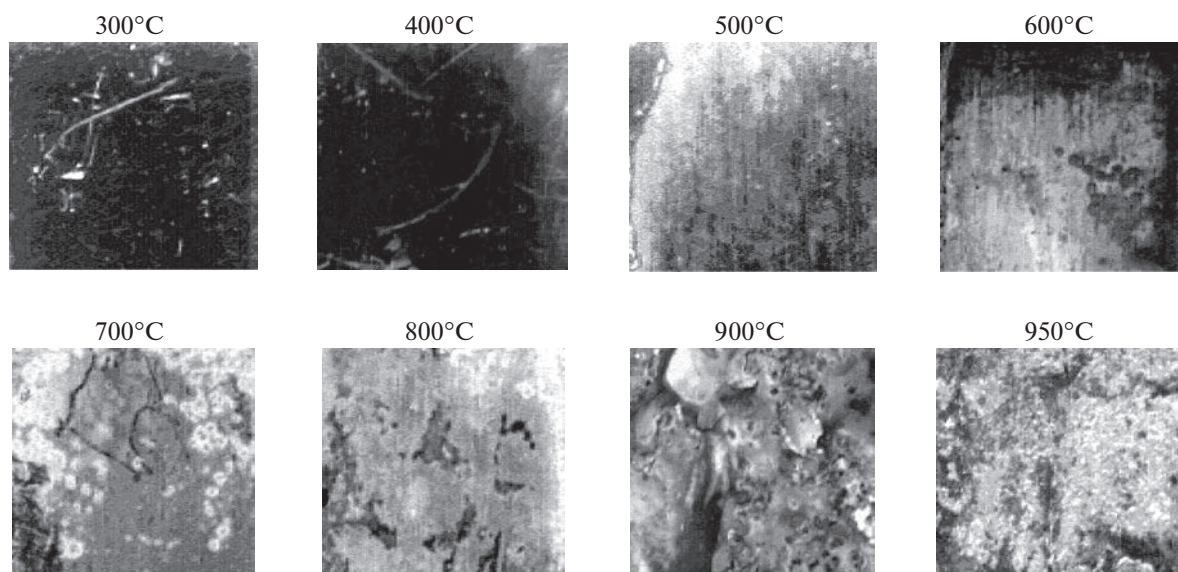


Рис. 3. Диффузные изображения образцов после часовых циклов оксидирования стали при различных температурах (для повышения контраста к изображениям применена процедура выравнивания интенсивностей (equalization – Прэйтт). Поле изображений 5×5 мм.

FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , и оксиды хрома Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 и соответствующие двойные оксиды (количество иных оксидов легирующих компонентов в слое пренебрежимо мало [19, 20]). Измерения проводились в спектральном диапазоне 450–650 нм, где оптические параметры трех оксидов железа и оксидов хрома и хромита FeCr_2O_4 [38–41] попарно близки друг к другу (ближе, чем параметры оксидов хрома к параметрам оксидов железа). Поэтому для каждого образца отдельно определялось суммарное содержание оксидов хрома и суммарное содержание оксидов железа, по нашему предположению составляющих неоднородный поверхностный оксид. Отсюда определялся фазовый состав F – отношение суммарного содержания окислов хрома к суммарному содержанию оксидов железа. Несмотря на относительную грубость данной аппроксимации, она обеспечивает наибольшую устойчивость получаемых решений. Действительно, термооксидная пленка имеет в первом приближении двуслойную структуру, причем при низких и средних температурах (до 600°C) слой, обогащенный оксидами хрома соприкасается со сплавом, а внешний слой состоит в основном из окислов железа [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид образцов позволяет сделать ряд заключений. Слабое пожелтение поверхности регистрируется при температуре оксидирования 300°C. Потемнение поверхности образцов, связанное с оксидированием, происходит выше 500°C. После 800°C поверхность приобретает черный

цвет, характерный как для сильнопоглощающих оксидов железа, так и толстых слоев оксидных железо-хромистых твердых растворов. С повышением температуры от 300 до 800°C наблюдается характерное интерференционное окрашивание образцов, связанное с ростом толщины поверхностного коррозионного слоя [30, 42]. При температурах оксидирования 800°C и выше окалина начинает частично отслаиваться с поверхности образцов.

На рис. 3 приведены микроизображения (после процедур оптимизации и выравнивания, далее преобразованные в 16-bit серый цвет) образцов стали после часовых циклов оксидирования при различных температурах. Видно, что развитие тангенциальной неоднородности оксидного слоя начинается с температуры оксидирования 500°C. При дальнейшем росте температуры наблюдается падение среднего размера неоднородности – структура оксидного слоя измельчается. Очевидно, вследствие высокой скорости реакции, быстро образуется относительно толстая окалина (рис. 6), обладающая развитой тангенциальной неоднородностью толщины поверхностного оксида (рис. 3). Очевидно, развитие топографии поверхности оксида при температурах выше 500°C связано с внутренними напряжениями, индуцированными быстрым ростом оксидов железа в структуре окалины [42]. Как результат наблюдается рост пористости и дефектности термооксидного слоя [18].

На рис. 4 приведены относительные изменения среднего по поверхности образцов энергетического коэффициента отражения R в спектраль-

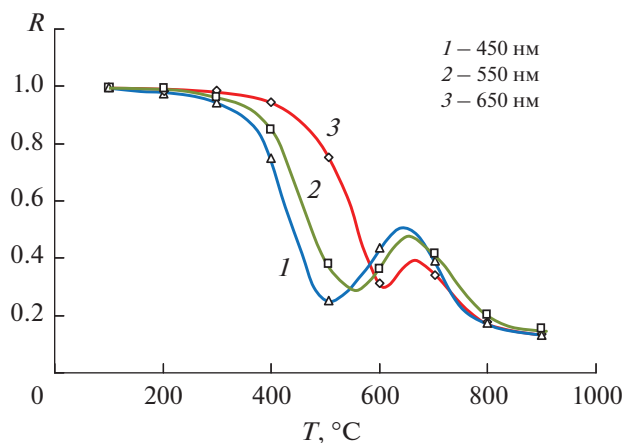


Рис. 4. Относительные изменения среднего по микроучастку, нормированного на исходный образец стали X18H10T энергетического коэффициента отражения R на длинах волн 440, 540, 640 нм за 1 ч оксидирования с температурой T .

ных диапазонах 450, 550, 650 нм образцов стали за 1 ч оксидирования с температурой T . Видно, что соответствующие разным спектральным диапазонам кривые отражательной способности меняются коррелировано. Минимумы и максимумы сдвинуты с небольшим шагом по шкале температур. Это может быть связано с тем, что с ростом длины волны зондирующего излучения от 450 до 650 нм толщина оксида, соответствующая интерференционным максимумам – минимумам, также растет. Видно, что с ростом температуры оксидирования и толщины покрытия, его спектральная селективность (особенно при температурах более 800°C) падает.

На рис. 5 приведено рассчитанное изменение средней толщины D термооксидного слоя с температурой оксидирования T . Точка излома кривой на рис. 4 соответствует температуре примерно 550–570°C, что термодинамически соответствует температуре начала формирования вюститной фазы. Очевидно, выше этой температуры на границе металл–оксид происходит формирование двухвалентных катионов железа и их перенос через исходный хромсодержащий оксидный слой к границе раздела оксид–газ.

На рис. 6 приведен рассчитанный фазовый состав F термооксидного слоя (объемное соотношение оксидов хрома и оксидов железа). По данным рис. 6, 7 можно сделать ряд заключений о формировании селективного поглощающего оксидного покрытия при термообработке поверхности высокохромистой стали.

Начальные стадии роста отражающего оксидного слоя на хромистой стали при низких температурах (рис. 5) сопровождаются формированием оксидов хрома и железа (рис. 6). При этом рас-

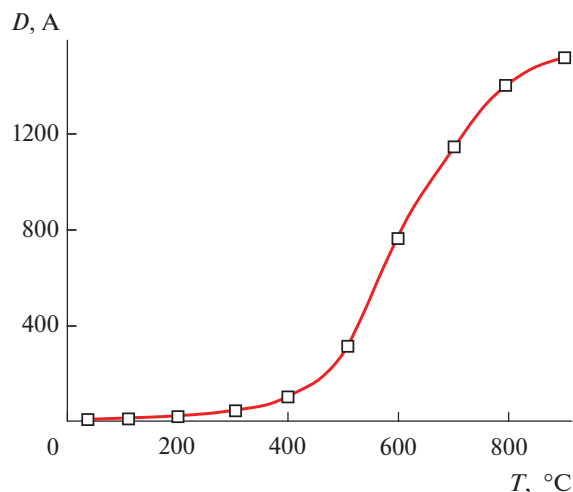


Рис. 5. Рассчитанное изменение усредненной по микроучастку поверхности толщины D термооксидного слоя с температурой T за 1 ч оксидирования.

считанное содержание оксидов хрома в слое на рис. 6 при температурах оксидирования 200–400°C приблизительно соответствует содержанию хрома в сплаве. При повышении температуры оксидирования (400–500°C) среднее соотношение оксидов хрома и железа в термооксидном слое падает. При этом снаружи сначала формируется структурно-чувствительный тонкий слой смешанного оксида, слой Fe_3O_4 и тонкий слой Fe_2O_3 , а под ними, где активность кислорода резко понижена, может зарождаться слой селективного окисления хрома. При этом толщина оксида с ро-

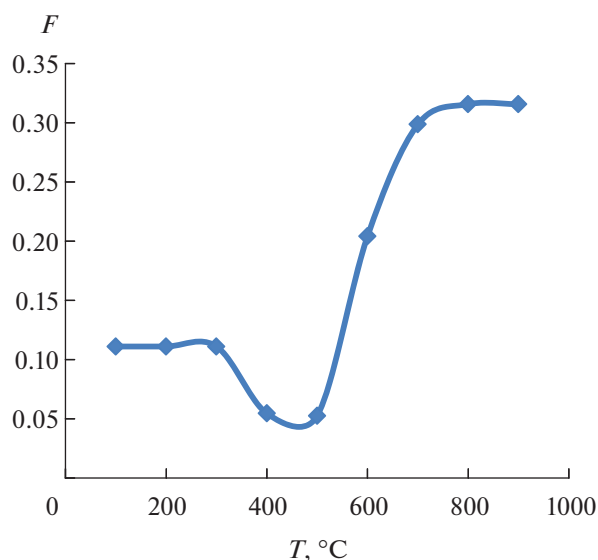


Рис. 6. Фазовый состав термооксидного слоя: среднее объемное содержание f оксидов хрома в слое в зависимости от температуры T за 1 ч оксидирования.

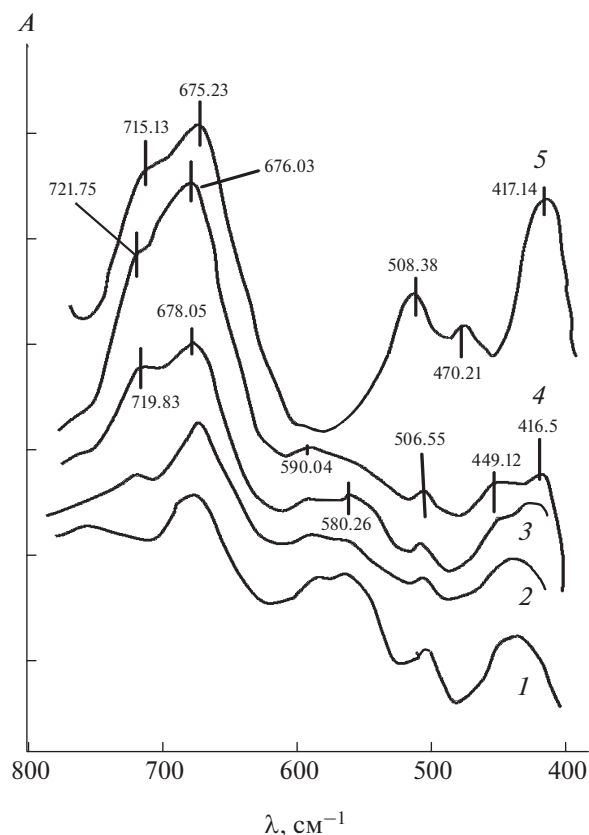


Рис. 7. ИК-спектры стальной пластины, окисленной за 1 ч при различных температурах: 1 – 400°C, 2 – 500°C, 3 – 600°C, 4 – 700°C, 5 – 800°C.

стом температуры растет за счет внешнего слоя окислов железа. Оптическое качество оксидного слоя достаточно высокое, слой тонкий, механически прочный, обладает хорошей адгезией к сплаву.

С дальнейшим ростом температуры (500–600°C) поверхностный термооксидный слой обогащается оксидами хрома (600°C на рис. 6), очевидно, благодаря инъекции катионов железа и хрома через границу металл–оксид и диффузии через приповерхностный слой оксида с формированием структур типа шпинели. Общая скорость окислирования при этом существенно возрастает (рис. 5). Особенности процесса при температурах 500–600°C связаны в основном с термодинамически обусловленным формированием зародышей вюститной фазы [16, 41] (что первоначально ведет к росту удельного содержания оксидов железа – 500–600°C на рис. 6) и далее соответствующих железо-хромистых твердых оксидных растворов и шпинелей с результирующим ростом содержания хрома (600°C и выше на рис. 6). Именно в данном температурном диапазоне (500–600°C) наблюдается наиболее выраженный пик оптического поглощения света образцом и выраженный фото-

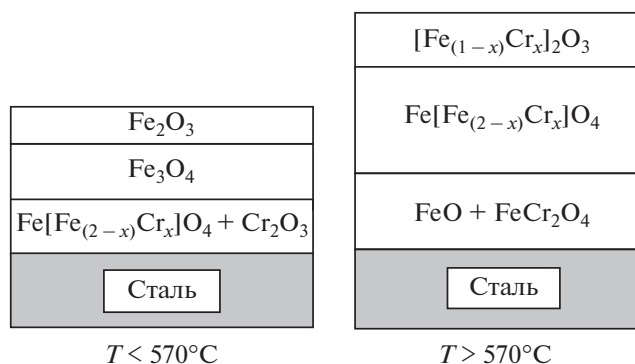


Рис. 8. Схема фазового состава селективно поглощающего слоя на термооксидированной хромистой стали X18H10T.

электрический отклик в спектральных областях видимого излучения [18].

Вследствие высокой скорости реакции, быстро образуется толстый термооксидный слой, обладающий развитой неоднородностью и, как результат, высоким поглощением оптического излучения (рис. 3, 5, 6). Очевидно, развитие топографии поверхности оксида при температурах выше 500–600°C также связано с внутренними напряжениями, индуцированными быстрым ростом окалины [19].

Это согласуется с [42, 43], где предполагалось, что при температуре выше 600°C формируются твердые оксидные растворы, в которые входят и хром и железо: $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$. Очевидно, образование вюstitа и соответствующих твердых оксидных растворов при 600°C облегчается при обеднении хромом приповерхностной зоны сплава вследствие предпочтительного окисления хрома на начальных стадиях окисления (как известно, важной функцией хрома в Fe–Cr сплавах является подавление образования вюstitной фазы [44]).

Приведенное на рис. 6, 7 изменение фазового состава термооксидного слоя с температурой можно сопоставить с тем, что при 200–400°C происходит рост оксидов железа и хрома, при 400–500°C – преимущественный рост магнетитовой и гематитовой фаз на внешней стороне окалины, при 500–600°C рост островков новой фазы на границе металл–оксид – предположительно вюstitной, при 600–700°C – рост оксидов железа и железо-хромистой шпинели, а при 700–800°C – преимущественный рост чистой шпинели и двойных оксидов железа и хрома (рис. 8).

Из рис. 6 можно оценить критическую температуру, выше которой происходит обогащение поверхностного оксида оксидами хрома: 670–680°C.

Особенности термоокислирования при росте температуры от 400 до 600°C связаны с существенным изменением в этой температурной об-

ласти фазового состава термооксидного слоя (рис. 6): сначала обеднением (до 500°C), затем обогащением оксидного слоя хромсодержащей фазой (до 600°C) и далее торможением роста хромсодержащей фазы (с 600 до 800°C). Поскольку такое фазообразование начиная с 600°C происходит локализованно, формируемый гетерофазный термооксидный слой характеризуется развитой дефектностью, как морфологической, так и, очевидно, электронной. Все это, помимо обычной интерференции, может являться причиной резкого роста оптического поглощения оксидного слоя в данной температурной области (рис. 4). Очевидно, локализация градиента дефектности по глубине термооксидного слоя при этом реализуется на межфазной границе между фазой обогащенной хромом и фазой обогащенной железом. Связанный с дефектностью оксида выраженный фотоэлектрический отклик в спектральных областях видимого излучения в данной температурной области подтверждает данный вывод [18].

На рис. 7 приведены ИК-спектры диффузного отражения окисленной стальной пластины в зависимости от температуры оксидирования. Спектры отражения оксидных пленок измерялись в диапазоне частот от 400 до 800 см⁻¹. Наиболее интенсивные полосы на всех образцах находятся в диапазоне от 600 до 750 см⁻¹. Перекрывающиеся полосы меньшей интенсивности наблюдались ниже 600 см⁻¹.

Рост температуры термообработки от комнатной до 400°C не приводило к существенным изменениям в спектре (рис. 7). Наблюдаемые в спектре образца 400°C полосы поглощения в основном соответствуют оксидам железа [32–37]. В состав идентифицированных соединений термооксидной пленки при более высоких температурах входит целый набор окисных соединений железа и хрома, включая различные структуры гематита, магнетит и возможно шпинели и хромиты железа (табл. 1).

Преобладающей в спектре является полоса 675 см⁻¹, которую можно отнести к гематиту и шпинели. Начиная с 500°C (рис. 4) более явно проявляется полоса 720 см⁻¹, а также увеличивается интегральная интенсивность дублета в области 720–680 см⁻¹ (рис. 5). Полоса поглощения 720 см⁻¹ характерна для оксида хрома [37]. Из рис. 7 также следует, что в интервале 500–700°C уменьшается интенсивность полосы 590 см⁻¹ вплоть до полного исчезновения при 800°C. Ее отнесение неоднозначно. Эта полоса поглощения обычно приписывается к α -Fe₂O₃. Полосы 416, 449, 506 и 580 см⁻¹ отнесены соответственно к Cr₂O₃, FeCr₂O₄, α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄/FeO [25].

Преобладающим компонентом оксидных пленок, образующихся на нержавеющей стали типа

X18H10T при 400–500°C, является Fe₂O₃. При росте температуры до 850°C, на поверхности образуются окислы Cr₂O₃, Fe₂O₃ и хромо-железооксидная шпинель. Доминирующим компонентом пленок, образующихся на поверхности нержавеющей стали при температуре 850°C и выше является Cr₂O₃ шпинель и двойные окислы железа и хрома (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом анализ полученных данных позволяет заключить, что окисление стальной пластины в интервале 100–900°C ведет к образованию оксидов железа и хрома, количественно увеличивающихся с повышением температуры. При этом выше 500°C наблюдается рост соотношения содержания оксидов хрома к оксидам железа. При этом на поверхности растет также количество дефектов и неоднородностей, связанных с внутренними напряжениями в растущей окалине.

При температурах ниже 570°C первоначально образуется изоморфный твердый раствор из оксидов хрома и железа с содержанием хрома и железа в количестве, пропорциональном их содержанию в сплаве (или с некоторым обогащением хромом), и некоторое количество шпинели Fe[Fe_(2-x)Cr_x]O₄ (0 < x < 2) (рис. 8). Постепенно слои у межфазной границы металл–оксид обогащаются хромом путем прямого образования Cr₂O₃ благодаря имеющемуся на внутренней межфазной границе менее прочно связанному кислороду оксидов железа. При этом ионы железа намного более подвижны в этом оксиде, чем ионы Cr³⁺ и спустя еще некоторое время, на внешней поверхности окалины формируются оксиды, обогащенные железом. При этом скорость окисления определяется диффузией ионов железа сквозь внутренний слой смешанной шпинели. При температурах выше 570°C данный механизм в общих чертах сохраняется (рис. 8). Особенности связаны в основном с формированием вюститита и соответствующих твердых оксидных растворов и шпинелей. При этом вследствие высокой скорости реакции, быстро образуется относительно толстая окалина (рис. 5), обладающая развитой тангенциальной неоднородностью толщины поверхностного оксида (рис. 3). Можно предположить, что развитие топографии поверхности оксида при температурах выше 570°C связано с напряжениями, индуцированными быстрым ростом окалины.

Показано, что толстые оксидные слои (1400 Å) с высоким поглощением в широком диапазоне длин волн солнечного излучения, получают путем термооксидирования пластин стали при 800–900°C. К сожалению, толстые покрытия, получаемые воздушным окислением стали при вы-

соких температурах, обладают невысокой механической прочностью, имеют рыхлую структуру, могут осыпаться. С ростом температуры окисления и толщины покрытия, его спектральная селективность (особенно при температурах более 800°C) падает. Более тонкие оксидные слои (400–800 Å) с невысоким содержанием окислов хрома, формируемые при окислении стали при 500–600°C, позволяют получить спектрально-селективное поглощение, достаточное для работы соответствующих преобразователей оптического излучения видимого диапазона. Такие слои гораздо более прочны, компактны, имеют высокое оптическое качество и в тоже время многослойную и/или градиентную структуру, позволяют сформировать 1- и 2-слойные интерференционные покрытия необходимой толщины и состава, обладают высоким поглощением и выраженным фотоэлектрическим откликом в спектральных областях видимого солнечного излучения.

Автор выражает благодарность А.М. Горбунову за помощь в измерении ИК-спектров окисленных сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalogirou S.A. // Progress in Energy and Combustion Science. 2004. V. 30. № 3. P. 231–295.
2. Evangelisti Luca, De Lieto Vollaro Roberto, Asdrubali Francesco // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 114. P. 109318.
3. Ghobadi B., Kowsary F., Veysi F. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 486–500.
4. Kennedy C.E. Review of mid-to-high-temperature solar selective absorber materials. United States: National Renewable Energy Laboratory; 2002 NREL/TP-520-31267, July.
5. Boriskina S.V., Ghasemi H., Chen G. // Materials Today. 2013. V. 16. № 10. P. 375–386.
6. Iakobson O.D., Gribkova O.L., Tameev A.R. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 753–759.
7. Demirbilek N., Yakuphanoglu F., Kaya M. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 488–499.
8. Medina-Almazán A.L., López-García N., Marín-Almazo M. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 723–734.
9. López-Marino S. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2014. V. 130. P. 347–353.
10. Zhorin V.A., Kiselev M.R., Vysotsky V.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 52–58.
11. Kumar D., Singh A., Shinde V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 999–1010.
12. Zahra S.T., Syed W.A., Rafiq N. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 321–328.
13. Roos A., Ribbing C.G., Carlsson B. // Solar Energy Materials. 1989. V. 18. № 5. P. 233–240.
14. Davison R.M., Ekerot S., Watanabe H. // J. Mol. Tech. 1978. V. 3. P. 2.
15. Edwards D.K., Gier J.T., Nelson K.E., Roddick R.D. // Solar Energy. 1962. V. 6. P. 1.
16. Sharma V.C., Hutchins M.G. // Solar Energy. 1979. V. 23. P. 89.
17. Valkonen E., Karlsson B. // Solar Energy Materials. 1982. V. 7. P. 43–50.
18. Котенев В.А., Зими́на Т.Ю. // Защита металлов. 2002. Т. 38(6). С. 640–644.
19. Мровец С., Вербер Т. Современные жаростойкие материалы. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 360 с.
20. Yen S.K., Tsai Y.C. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 8. P. 2493.
21. Kotenev V.A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 1150–1158.
22. Kotenev V.A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 1097–1104.
23. Tyurin D.N., Kotenev V.A. // Measurement Techniques. 2022. V. 65. P. 608–613.
24. Беннет Х.Е., Беннет Дж.М. Прецизионные измерения в оптике тонких пленок – в сб.: Физика тонких пленок. Под ред. Хасса Г., Туна Р.Э. М.: Мир, 1970. Т. 4. С. 7.
25. Прикладная инфракрасная спектроскопия – Под ред. Кендалла Д. М.: Мир, 1970. 376 с.
26. Azzam R.M.A., Bashara N.M. Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland. Amsterdam. 1977.
27. Azzam R.M.A., Kemp R.H., Jr. // Surf. Sci. 1983. V. 135. № 1. P. 261–275.
28. Kotenev V.A. // Ellipsometric tomography. Proc. SPIE. 1992. V. 1843. P. 259.
29. Abeles F. // Ann. de Physique. 1950. V. 5. P. 596, 706.
30. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука. 1973. С. 66. (M. Born, E. Wolf. Principles of optics. Oxford: Pergamon Press. 1968.)
31. Котенев В.А. // Микроэлектроника. 2002. Т. 31(6). С. 466–478.
32. Poling G.W. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 7. P. 958.
33. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. Изд-во Наука. Сиб. Отд., Новосибирск, 1981, 145 с.
34. Ottesen D.R. // J. Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology. 1985. V. 132. № 9. P. 2250.
35. The Sadtler Standard Spectra. Sadtler Res. La, US A, 1969.
36. Dvoraic V., Teitknecht W. // Helv. Chim. Acta. 1969. V. 52. № 2. P. 575.
37. Mertens P.P. // National Association of Corrosion Engineers. 1978. V. 34. № 10. P. 359.
38. Tanaka T. // Jap. J. Applied Physics. 1979. V. 18. № 6. P. 1043.
39. Idczak E., Oleszkiewicz E. // Thin Solid Films. 1981. V. 77. № 4. P. 301.
40. Винчелл А.Н., Винчелл Г.В. // Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир. 1967. С. 98
41. Шумская Н.И. Определитель рудных минералов по спектральным кривым отражения. Л.: Недра. 1985.
42. Окисление металлов. Под ред. Бенара Ж. М.: Металлургия. 1968. Т. 2. 448 с. (Oxydation des Metaux. Sous la direction de Benard J. Paris: Gauthier-Villars. 1962. V. 2).
43. Whittle P.D., Wood G.C. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 2. P. 133–142.
44. Wallworth G.R. // Rep. Prog. Phys. 1976. V. 39. P. 401–485.